

УДК 678742 : 046

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Брискман Б. А.

Рассмотрено влияние ионизирующего излучения на теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность и плотность частично-кристаллических (полиэтилена, полипропилена, политетрафторэтилена) и аморфных (полистирола, полиметилметакрилата) полимеров. Обсуждены аналитические модели механизма теплопроводности и явление анизотропии теплопроводности для аморфных полимеров. Проанализировано действие ионизирующего облучения на теплофизические свойства композиционных материалов.

Библиография — 79 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	830
II. Частично-кристаллические полимеры	831
III. Аморфные полимеры	843
IV. Аналитические модели механизма теплопроводности	846
V. Анизотропия теплопроводности	847
VI. Композиционные материалы	848
VII. Обратимые эффекты в теплофизических свойствах	850
VIII. Запасенная энергия ионизирующих излучений	

I. ВВЕДЕНИЕ

Данные о влиянии ионизирующего излучения на теплофизические характеристики полимерных материалов представляют особый интерес. Это вызвано двумя причинами. Во-первых, тепловой режим элементов конструкции объектов новой техники, работающих в условиях воздействия мощных потоков ионизирующих излучений, определяется значениями термических констант материалов. Во-вторых, температурные и дозовые зависимости теплопроводности и, в особенности, теплоемкости характеризуют структуру полимеров. Так, по данным о поведении коэффициента теплопроводности λ можно получить косвенные сведения о механизме фононного переноса энергии в полимерах и о фазовом составе частично-кристаллического полимера. Измерения теплоемкости c_p твердых полимеров позволяют изучать молекулярную подвижность, релаксационные процессы, фазовые переходы и т. п., причем высокая точность калориметрических методов в широком диапазоне температур обуславливает уникальность получаемой информации.

Несмотря на важность сведений о влиянии радиационного воздействия на теплофизические свойства полимеров, экспериментальные данные в этой области весьма немногочисленны (по сравнению, например, с данными о влиянии облучения на механические и диэлектрические свойства тех же материалов). Такое положение вызвано, по-видимому, существенными методическими затруднениями при определении значений λ , c_p и коэффициента температуропроводности a , а также отсутствием приборов необходимой степени точности. Немаловажен и тот факт, что заметные изменения теплофизических свойств наблюдаются чаще всего при больших значениях поглощенной дозы излучения, достигающих до нескольких десятков МГр. Это усложняет исследования и требует применения достаточно мощных источников излучений.

Полученные к настоящему времени результаты свидетельствуют о существенном различии радиационных эффектов для кристаллических и аморфных полимеров. В связи с этим в настоящем обзоре приведены данные о влиянии ионизирующего излучения на величину теплоемкости

c_p , теплопроводности λ , плотности ρ , степени кристалличности x и температуры плавления отдельно для частично-кристаллических и для аморфных полимеров.

II. ЧАСТИЧНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

Сравнение простых твердых тел с твердыми линейными полимерами позволяет выявить два существенных отличия между ними: химическая структура полимеров значительно сложнее, а их физическая структура часто является метастабильной и различна для одной и той же химической структуры. Это приводит к заметной зависимости тепловых свойств полимеров от их термической предыстории, а также от скорости нагрева в динамических экспериментах. Поскольку термическая предыстория значительно влияет на структуру аморфных и кристаллических полимеров, большинство расхождений в литературных данных, посвященных радиационному воздействию на полимеры, связано с тем, что были исследованы образцы различной морфологии.

1. Полиэтилен

а) Теплоемкость полиэтилена

Хотя изменение теплоемкости полиэтилена (ПЭ) в широком диапазоне температур было изучено во многих работах, например в [1, 2], влиянию облучения на c_p уделялось значительно меньше внимания [3—5]. Существенно, что действие радиации на c_p рассматривалось при температурах выше 20°С. Так, в работе [4] ПЭ марки ПЭ-500 с исходной плотностью 915 кг/м³ и $c_p=1,91$ кДж/кг·град облучали γ -квантами (источник ⁶⁰Со) вплоть до дозы 6,1 МГр. Температуры облучения T_o и измерения T_n составляли $\sim 30^\circ\text{C}$. Значение c_p с ростом дозы монотонно уменьшалось до 1,45 кДж/кг·град. Понижение теплоемкости полиэтилена авторы [4] объяснили сшивкой линейных макромолекул, что приводит к уменьшению числа внутренних степеней свободы.

Авторы работы [5] облучали ПЭ высокого давления ($c_p=918$ кг/м³) на воздухе γ -квантами ⁶⁰Со при мощности дозы 7,5 Гр/с и $T_o=40^\circ\text{C}$ в диапазоне поглощенных доз до 50 МГр. Каждый образец подвергали двукратному и более нагреванию при скорости подъема температуры ~ 1 град/мин. Изменение c_p с температурой c_p необлученного ПЭ при температуре от 20 до 70°С описывается линейной зависимостью. Затем рост c_p существенно ускоряется, что свидетельствует о начале плавления кристаллической фазы. Температура плавления ($T_{пл}$) составила 110°С. В интервале температур 110—113°С наблюдается значительный экзотермический эффект — величина c_p резко падает с $\sim 11,0$ до $\sim 1,6$ кДж/кг·град. Последующее нагревание до 120°С увеличивает c_p до 2,5 кДж/кг·град. При двукратном нагревании одного из образцов (цикл: первое нагревание до 90°С — охлаждение — второе нагревание до 140°С) пик плавления при втором нагревании смещается в сторону меньших температур на 2°С. В области 95°С при втором нагревании наблюдается эффект предплавления — резкое увеличение c_p с 3,7 до 6,5 кДж/кг·град с последующим уменьшением до 5,1 кДж/кг·град. Аналогичная картина имеет место и для c_p облученных образцов (рис. 1, а—в). Координата максимальной величины c_p на каждой из кривых очередного нагревания образца совпадает с температурой окончания нагревания на каждой предыдущей кривой. Такое явление имеет место до тех пор, пока процесс плавления не охватит все имеющиеся в образце кристаллы.

Множественность пиков плавления на кривой зависимости c_p от T для ПЭ наблюдалась и в работе [6]. С увеличением поглощенной дозы интенсивности основных пиков плавления заметно уменьшаются: при 30 МГр пик размыт, а при 50 МГр вообще отсутствует. Пики предплавления исчезают, начиная с дозы 10 МГр, а экзотермические эффекты в области температур 110—120°С пропадают начиная с дозы 5 МГр. Од-

новременно с уменьшением теплоты плавления происходит снижение $T_{пл}$, оцениваемой по координате максимума теплоемкости.

Исходной моделью для объяснения поведения теплофизических свойств частично-кристаллических полимеров, как правило, служит двухфазная модель полимера, развитая ранее в работах [7—9], хотя структура полиэтилена существенно отличается от структуры идеальной двухфазной системы, и для ПЭ наблюдается ярко выраженный релаксационный характер процессов в области предплавления. Автор

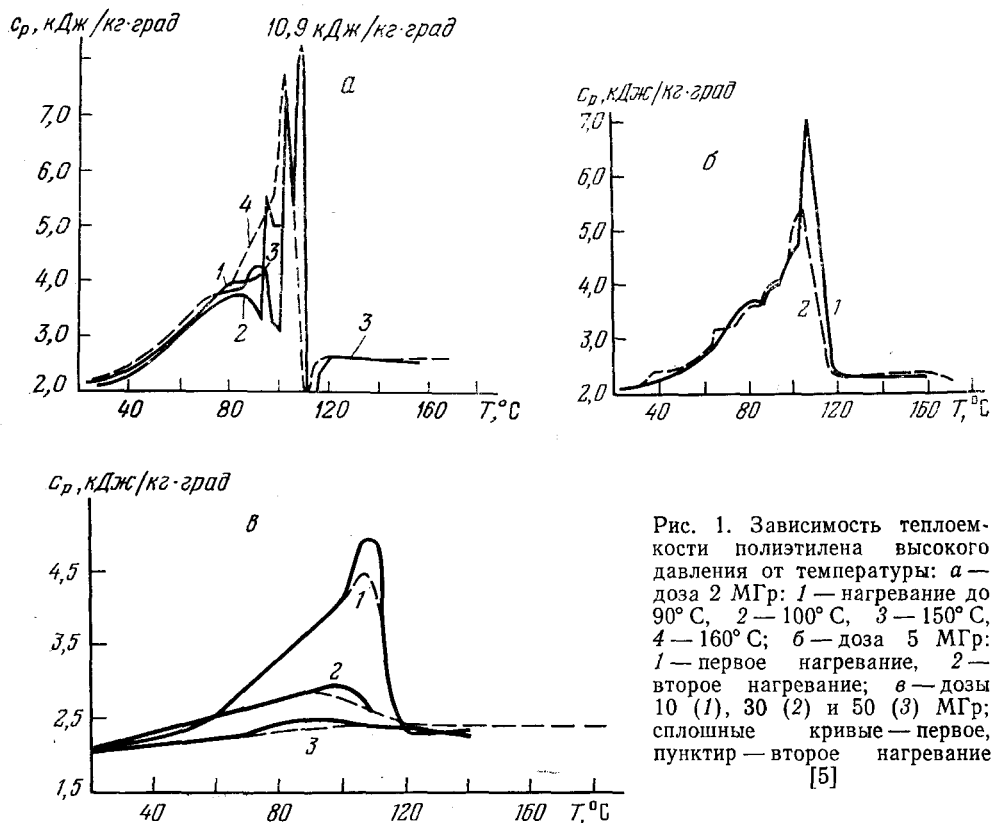


Рис. 1. Зависимость теплоемкости полиэтилена высокого давления от температуры: а — доза 2 МГр: 1 — нагревание до 90° С, 2 — 100° С, 3 — 150° С, 4 — 160° С; б — доза 5 МГр: 1 — первое нагревание, 2 — второе нагревание; в — дозы 10 (1), 30 (2) и 50 (3) МГр; сплошные кривые — первое, пунктир — второе нагревание [5]

работы [10] гипотезу о размещении кристаллической фазы в аморфной матрице подвергает сомнению.

Данные по температурной зависимости c_p показывают, что процесс плавления захватывает температурный интервал 80—113° С. Это свидетельствует о широком спектре размеров кристаллитов, причем каждое из кристаллических образований характеризуется своей температурой плавления. Возможно, что на расширение температурного интервала плавления оказывает также влияние эффект «пограничного плавления», обсуждавшийся в [11].

Характер неравновесного процесса плавления определяется предысторией образца и осложняется тем, что на некоторой стадии плавления, когда температура образца достаточно высока и доля кристаллической фазы заметно уменьшается, по всей видимости, может вновь происходить частичная кристаллизация. Это подтверждается экзотермическими эффектами в области предплавления как для облученного, так и для необлученного ПЭ [5]. Затем процесс плавления захватывает скачком все кристаллы. Подобное явление наблюдалось в [12] при изучении термодинамического поведения монокристаллов ПЭ. Постепенное сглаживание кривой $c_p = f(T)$ с увеличением поглощенной дозы связано очевидно с уменьшением кристалличности. Характерное для всех образцов понижение $T_{пл}$ и уменьшение максимального значения c_p при повтор-

ном нагревании может быть следствием уменьшения размеров кристаллов в полиэтилене, вновь закристаллизованном после охлаждения.

На рис. 2 представлена зависимость c_p от поглощенной дозы при разных значениях температуры измерения T_n [5]. В диапазоне температур 30—50°С значение c_p монотонно уменьшается с ростом дозы излучения, а начиная с 70°С проходит через максимум в области $D=2$ МГр. Так как c_p аморфной фазы ПЭ выше, чем кристаллической [13], то при облучении с уменьшением степени кристалличности теплоемкость ПЭ будет возрастать. При сшивании молекул ПЭ увеличение жесткости системы, иными словами, уменьшение числа внутренних степеней сво-

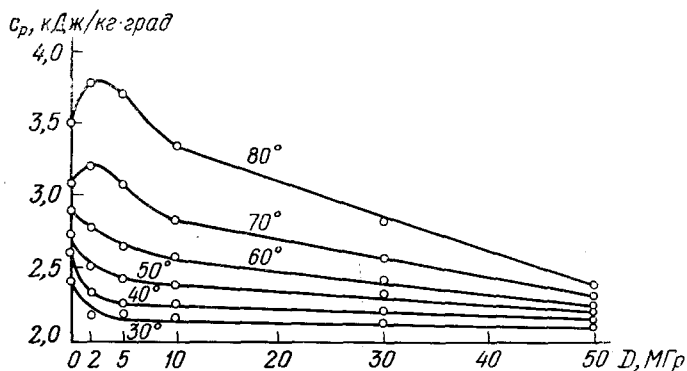


Рис. 2. Зависимость теплоемкости полиэтилена высокого давления от дозы излучения при разных температурах измерения [5]

боды приводит к уменьшению c_p . Очевидно, в области температур 30—50°С процесс сшивания преобладает над аморфизацией ПЭ во всем диапазоне доз. При $T_n=70^\circ\text{С}$ и выше интенсификация процесса плавления резко увеличивает массовую долю аморфной фазы, поэтому вплоть до дозы ~ 2 МГр теплоемкость растет. Дальнейшее сшивание приводит к уменьшению c_p с увеличением дозы излучения.

Данные о влиянии радиационного сшивания на $T_{пл}$ кристаллов ПЭ противоречивы. Наблюдалось как ее снижение с ростом дозы [14], так и почти постоянное значение [15]. В [16] образцы ПЭ низкого давления (ПНД) облучались в твердом состоянии ($T_0=45\text{—}50^\circ\text{С}$) и в расплаве ($T_0=130\text{—}140^\circ\text{С}$). Если для твердых образцов $T_{пл}$ снижается с 135 до 118°С при дозе $\sim 5,5$ МГр, а затем возрастает с увеличением дозы до 124°С при дозе 11 МГр, то при облучении в расплаве уже при дозе 5,5—6 МГр $T_{пл}$ снижается до 50°С . Для полиэтилена высокого давления (ПВД) при $T_0=45\text{—}50^\circ\text{С}$ значение $T_{пл}$ с ростом дозы проходит через минимум ($\sim 107^\circ\text{С}$ при $D=6$ МГр), а затем повышается до исходного значения (113°С при $D=11$ МГр). Авторы работы [5], как указывалось выше, обнаружили, что $T_{пл}$ для ПВД уменьшается с дозой со 110 до 106°С при $D=10$ МГр. Максимальное значение $T_{пл}$ для размытого эндотермического пика при дозе 30 МГр составило 100°С .

Радиационное сшивание, с одной стороны, приводит к уменьшению степени кристалличности и к размельчению кристаллов, что снижает значение $T_{пл}$. С другой стороны, сшивание фиксирует молекулярную упорядоченность в объеме кристаллов, что подтверждается исследованием двойного лучепреломления в сферолитах облученного ПЭ [16]; такая локальная фиксация приводит к увеличению значения $T_{пл}$. Следовательно, реальное поведение $T_{пл}$ для конкретных образцов ПЭ должно зависеть от исходной кристалличности и температуры облучения.

Упомянувшееся выше снижение $T_{пл}$ при повторном нагревании до 105°С остается практически постоянным до 10 МГр [5]. Так как ПЭ обладает «памятью», то при охлаждении на старых местах вновь образуются кристаллы, но более мелкие из-за сшивания в кристаллической фазе, которые плавятся при пониженной температуре. Так как

термические условия рекристаллизации для различных образцов остаются примерно одинаковыми, то можно ожидать, что размеры их кристаллов идентичны, а, следовательно, и величина $T_{пл}$ должна оставаться неизменной.

б) Теплопроводность и плотность полиэтилена

Как и в случае теплоемкости, влияние облучения на теплопроводность λ полиэтилена в большой мере определяется условиями облучения и исходной степенью кристалличности полимера. Результаты исследования радиационных эффектов в λ для ПЭ описаны в работах [3, 4, 9, 17—19]. Поскольку λ кристаллической фазы выше, чем λ аморфной фазы (длина пробега фононов в кристаллах больше, чем в аморфной фазе, где эта длина ограничена из-за беспорядочного расположения

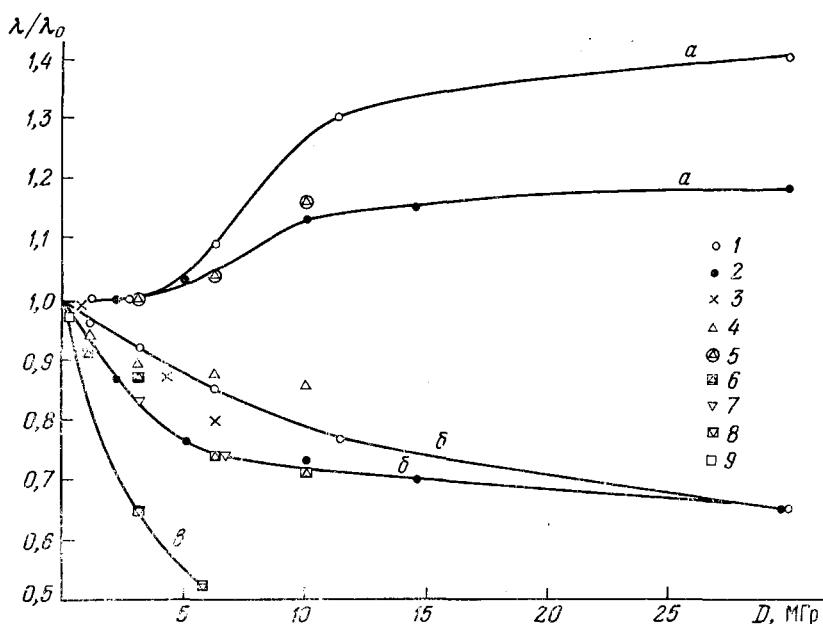


Рис. 3. Относительная теплопроводность полиэтилена в зависимости от поглощенной дозы при разных температурах измерения: 30° С (а), 150° С (б), —150° С (в). ПВД: 1 — данные [17], 2 — [19], 3 — [4], 4 — [18], 5 — [18], 6 — [18]; ПНД: 7 — [18], 8 — [18], 9 — [9]

атомов и определяется практически межатомным расстоянием), то следует ожидать уменьшения λ полиэтилена при облучении. В то же время сшивание молекулярных цепей приводит к повышению плотности упаковки макромолекул и, следовательно, к увеличению эффективной длины свободного пробега фононов, т. е. к увеличению λ . Результирующее поведение теплопроводности зависит от соотношения указанных конкурирующих процессов.

На рис. 3 приведены данные об относительном изменении λ для ПВД и ПНД в зависимости от дозы излучения. В работах [4] и [9] облучение производилось γ -квантами при $T_0 = 30^\circ \text{C}$, в [18] — потоком электронов с $E = 1 \text{ МэВ}$ при мощности дозы $1,7 \text{ кГр/с}$ в диапазоне поглощенных доз вплоть до 10 МГр , в [17] и [19] — реакторным смешанным излучением при $T_0 = 80^\circ \text{C}$. На рис. 3 кривые а и б проведены по экспериментальным точкам из работ [17] и [19] для T_n , равной 150°C и 30°C соответственно, а кривая в — по точкам из работы [9] ($T_n = -150^\circ \text{C}$, ПНД). Расхождение между результатами работ [17] и [19] может быть связано с различной исходной степенью кристалличности исследованных образцов. В диапазоне значений T_n от -150 до 80°C значение λ полиэтилена уменьшается с ростом поглощенной дозы

вплоть до ~ 20 МГр (см. далее рис. 4), что связано с аморфизацией полимера при облучении. Постепенно увеличивающийся вклад радиационных сшивок приводит к прекращению изменения λ , чему способствует и развивающийся процесс деструкции. При повышенных температурах ($T_{\text{и}} \geq T_{\text{пл}}$) степень кристалличности ПЭ мала или равна нулю. Поэтому значения λ , обусловленные радиационным сшиванием, растут. Процесс изменения λ постепенно затухает за счет деструкции полимера.

Влияние дозы на уменьшение λ при $T < T_{\text{пл}}$ резко сказывается при температурах ниже температуры стеклования (T_c), чем в области $T_c <$

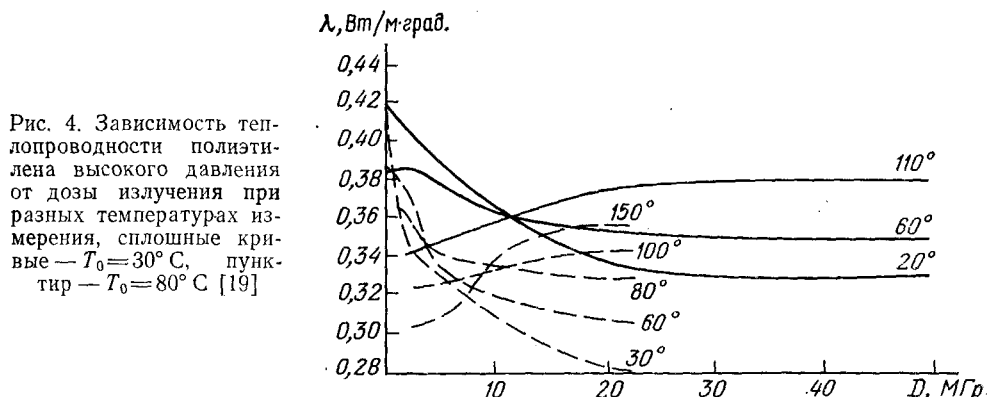


Рис. 4. Зависимость теплопроводности полиэтилена высокого давления от дозы излучения при разных температурах измерения, сплошные кривые — $T_0 = 30^\circ \text{C}$, пунктир — $T_0 = 80^\circ \text{C}$ [19]

$< T < T_{\text{пл}}$. С позиций двухфазной модели этот эффект объясняется тем, что температурная зависимость теплопроводности кристаллической фазы $\lambda_{\text{к}}$ выражена резко ($\lambda_{\text{к}} \sim 1/T$), а для теплопроводности аморфной фазы $\lambda_{\text{а}}$ зависимость значительно слабее. Поэтому с уменьшением температуры разность $\lambda_{\text{к}} - \lambda_{\text{а}}$ быстро увеличивается. В этих условиях влияние дозы излучения, уменьшающей степень кристалличности, проявляется, естественно, сильнее.

Влияние температуры облучения T_0 на λ полиэтилена хорошо иллюстрируется данными [19], приведенными на рис. 4. Следует учесть, что при визуальном осмотре среза облученных при $T_0 = 80^\circ \text{C}$ ($P = 200$ Гр/с) образцов, начиная с 2 МГр были обнаружены мелкие поры, а при больших дозах — и трещины, число и размер которых увеличивались с дозой, что является следствием газовыделения при облучении. При $T_0 = 30^\circ \text{C}$ ($P = 13$ Гр/с) газообразные продукты радиолитического разложения успевают продиффундировать в окружающую среду, не вызвав больших внутренних напряжений. Из рис. 4 видно, что при аналогичном ходе кривых в двух сериях измерений при разных температурах облучения абсолютные значения λ при $T_0 = 80^\circ \text{C}$ на 15—20% меньше, чем для $T_0 = 30^\circ \text{C}$. Это объясняется различной степенью кристалличности и пористости образцов. С повышением температуры образцов степень кристалличности падает, а термическое сопротивление пор уменьшается вследствие возрастающей роли лучистого теплообмена [20]; это вызывает уменьшение различия в значениях λ для двух серий испытаний с увеличением дозы при $T_{\text{и}}$ выше 80°C . Так, при $T_{\text{и}} = 30^\circ \text{C}$ и дозе 23 МГр разница значений λ составляет 19%, а при $T_{\text{и}} = 100^\circ \text{C}$ — 8%.

Высокая исходная степень кристалличности приводит к более резкому изменению λ полиэтилена в зависимости от дозы. Так, в [9] найдено, что уже при дозе 0,3 МГр значение λ полиэтилена $\rho = 947$ кг/м³ уменьшается на 3%. На рис. 3 хорошо видно различие в поведении λ для ПВД и ПНД.

Известно, что теплопроводность полимеров тесно коррелирует с их плотностью, поскольку увеличение плотности приводит к росту длины свободного пробега фононов, а следовательно, и к повышению λ . Очевидно, что и в случае плотности радиационные изменения должны зависеть от температуры облучения. В работе [21] было установлено, что облучение ПВД дозами вплоть до 20 МГр, приводит к появлению

минимума на кривой $\rho=f(D)$ при $D=5$ МГр ($T_{\text{пл}}=20^{\circ}\text{C}$) и к монотонному увеличению плотности от $\rho=780$ до $\rho=890$ кг/м³ при $D=20$ МГр ($T_{\text{пл}}=150^{\circ}\text{C}$). На рис. 5 приведены данные работ [17, 19, 22] о влиянии температуры облучения T_0 на ход кривых $\rho=f(D)$ для ПВД. Во всех случаях температура образцов при измерении ($T_{\text{из}}$) составляла 20°C .

Аналогичные результаты были получены авторами работы [23] при использовании смешанных гамма-нейтронных излучений при $T_0=80^{\circ}\text{C}$. В этом случае минимум плотности соответствовал дозе 4—5 МГр. В то

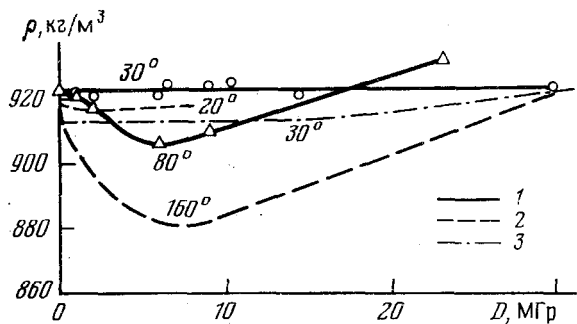


Рис. 5. Зависимость плотности полиэтилена высокого давления от дозы излучения при разных температурах облучения: 1 — данные работы [19], 2 — [22], 3 — [17]

же время данные [4] для $T_0=30^{\circ}\text{C}$ указывают на монотонное возрастание ρ с дозой облучения от исходного значения 915 до 1005 кг/м³ при $D=6,1$ МГр.

Механизм изменения плотности полиэтилена полностью идентичен описанному нами выше для теплопроводности. При относительно небольших значениях T_0 ($20\text{--}30^{\circ}\text{C}$) аморфизация ПЭ (приводящая к уменьшению ρ , поскольку $\rho_{\text{н}}>\rho_{\text{а}}$) в большой мере компенсируется радиационным сшиванием. При этом значения ρ либо практически не изменяются в широком диапазоне доз, либо слегка увеличиваются. С повышением T_0 аморфизация ПЭ резко ускоряется при малом меняющемся значении выхода сшивок. В результате с ростом дозы излучения до 5 МГр ρ полиэтилена уменьшается, а затем возрастает.

Наличие минимума на кривой $\rho=f(D)$ при $T_0=160^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{пл}}$ связано, по-видимому, с частичной рекристаллизацией образца, происходящей при его охлаждении после облучения. Монотонный рост плотности при увеличении дозы облучения при $T_0=150^{\circ}\text{C}$ [21] может быть достигнут путем очень медленного, близкого к равновесному, охлаждения образца после облучения, либо с помощью предварительного отжига.

в) Температуропроводность полиэтилена

В табл. 1 приведены значения температуропроводности a облучен-

ТАБЛИЦА

Температуропроводность облученного полиэтилена [19]

D, МГр	10%a, м²/с			D, МГр	10%a, м²/с		
	20° С	40° С	80° С		20° С	40° С	80° С
0	2,00	1,71	1,13	10	1,90	1,88	1,21
2	1,99	1,85	1,15	20	1,74	1,79	1,33
5	1,94	1,91	1,18	30	1,69	1,74	1,41

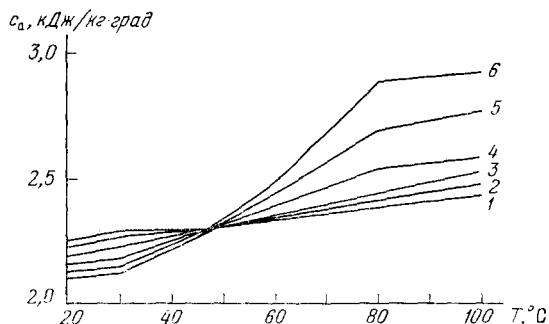
ного ПЭ, рассчитанные по соотношению $a=\lambda/c\rho$ с использованием данных работы [19] для $T_0=30^{\circ}\text{C}$. По результатам работы [4] радиационные изменения в температуропроводности ПЭ, измеренной при $T_{\text{из}}\sim 20^{\circ}\text{C}$ вплоть до дозы 6 МГр, не обнаружены. Это не противоречит данным [19], поскольку измеренное в том же диапазоне доз для $T_{\text{из}}=20^{\circ}\text{C}$ изменение a не превышало 5%. Зависимость значений a от дозы определяется в основном характеристиками теплопроводности.

г) Теплофизические свойства аморфной фазы и кристалличность полиэтилена

За основу расчета, выполненного в [24], была принята двухфазная модель ПЭ. Поскольку процесс сшивания под действием облучения происходит в основном в аморфной фазе, теплофизические характеристики кристаллической фазы считались неизменными.

Температурная зависимость теплоемкости кристаллической c_k и аморфной c_a фаз необлученного ПЭ рассчитана в [8], соответствующие значения λ_k и λ_a получены в [25] и [7], ρ_k и ρ_a — в [26]. Для расче-

Рис. 6. Зависимость теплоемкости аморфной фазы полиэтилена от температуры для разных доз излучения [24]: 1 — 0, 2 — 2, 3 — 5, 4 — 10, 5 — 20, 6 — 30 МГр; $T_0 = 30^\circ \text{C}$



та λ_a авторы работы [7] использовали образцы с различной исходной степенью кристалличности x . В работе [24] изменение x проводили за счет облучения, используя данные [5, 19, 20].

Величины x определяли в работе [24] либо по теплоемкости полиэтилена, облучавшегося при $T_0 = 30^\circ \text{C}$, либо по плотности ПЭ для $T_0 = 80^\circ \text{C}$. Используемые в [24] значения $c_k = f(T)$ из работы [7—9] очень близки друг к другу и достаточно надежны.

Методика определения теплоемкости c_a облученного ПЭ заключалась в линейной экстраполяции графика экспериментальных значений c_p , полностью аморфизованного под действием облучения ПЭ, к значению c_a при $D = 0$ [8]. Доза излучения, соответствующая полной аморфизации полиэтилена, принималась равной 30 МГр. Было обнаружено (рис. 6), что в диапазоне доз от 0 до 30 МГр при T_k ниже $\sim 50^\circ \text{C}$ значения c_a уменьшаются с дозой из-за радиационного сшивания (на 10% при $T_k = 20^\circ \text{C}$). При $T_k = 50\text{—}100^\circ \text{C}$ значения c_a растут с дозой (на 20% при $T_k = 100^\circ \text{C}$). В этой области температур преобладает влияние уменьшения жесткости аморфной матрицы, происходящее при разрушении кристаллов.

Точное определение степени кристалличности x полимеров представляет большие трудности. По-видимому наиболее точным, но и более трудоемким является определение x из калориметрических данных по соотношению

$$c = c_a[1 - x(T)] + c_k x(T) + \Delta H dx/dT, \quad (1)$$

где ΔH — теплота плавления полимера. Большинство авторов [8, 27], пренебрегая зависимостью x от T , используют упрощенное выражение

$$c = c_a(1 - x) + c_k \cdot x,$$

которое при повышенных температурах заведомо приводит к ошибке. В [28] используется соотношение (1), но вместо решения дифференциального уравнения предложена следующая подстановка:

$$c = c_k x + (1 - x) c_a + b \Delta H \\ x = a - b(T - T_{пл}); \quad b = -dx/dT$$

При дифференцировании выражения для x авторы [28] отбросили нелинейные члены, влияние которых сказывается только при высоких температурах. В результате температура плавления кристаллов ошибочно найдена равной 80°C .

Для определения $x=f(D, T)$ авторы работы [24] уравнение (1) записали в виде

$$\frac{\partial x(D, T)}{\partial T} + \frac{1}{\Delta H} [c_a(D, T) - c_k(T)] x(D, T) = [c_a(D, T) - c(D, T)] \frac{1}{\Delta H} \quad (2)$$

с граничным условием: $x=0$ при $T=T_{пл}=\varphi(D)$. Величина ΔH для ПЭ найдена равной 277 (в работах [8, 29]), 275 (в [30]), 271 и 280 ± 9 Дж/г (в [31]). При решении уравнения (2) использовалось значение $\Delta H = 276$ Дж/г.

Результаты численного интегрирования уравнения (2) представлены на рис. 7 [24] сплошными кривыми ($T_0=30^\circ\text{C}$), степень кристаллич-

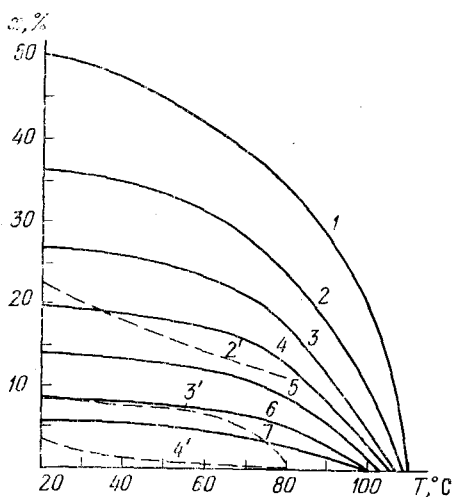


Рис. 7. Изменение степени кристалличности полиэтилена с температурой при разных поглощенных дозах: 1—0; 2, 2'—2; 3, 3'—5; 4, 4'—10; 5—15; 6—20; 7—25 МГр; сплошные кривые — $T_0=30^\circ\text{C}$, пунктир — $T_0=80^\circ\text{C}$ [24]

ности ПЭ уменьшается, начиная с $T_{пл}=30^\circ\text{C}$. Поведение x для $D=0$ хорошо согласуется с данными работ [32, 33]; это подтверждает корректность методики, принятой в [24].

Зависимость $x=f(D)$, представленная на рис. 7, в основном согласуется с результатами, полученными в работе [21] при температуре 20°C , за исключением значения дозы, соответствующей полной аморфизации. В [21] эта доза найдена равной 20 МГр.

В то же время авторы работы [34] обнаружили, что при облучении ПВД с исходной степенью кристалличности 50% дозой до 2 кГр значение x уменьшается до 33%, затем возрастает до 50% при дозе 1 МГр и далее снова уменьшается. Эффект временного восстановления степени кристалличности при облучении авторы объясняют фотохимическим разрывом перенапряженных связей в кетогруппах, образующихся при облучении на воздухе. В этом случае, по мнению авторов [34], возможен переход части звеньев в кристаллическую решетку. Однако полученные нами данные не подтверждают результатов работы [34].

Степень кристалличности можно определять по плотностям ρ или по удельным объемам v отдельных фаз: массовая кристалличность определяется по формуле:

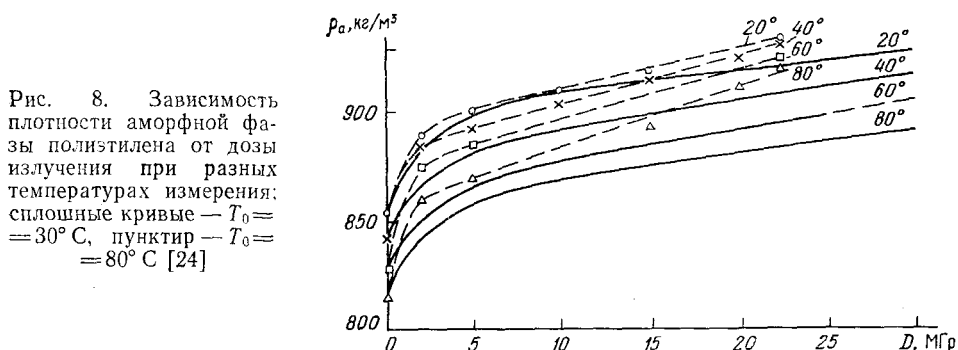
$$x = \frac{v_a - v}{v_a - v_k} = \frac{\rho_k}{\rho} \frac{\rho - \rho_a}{\rho_k - \rho_a} = \frac{1 - \rho_a/\rho}{1 - \rho_a/\rho_k}$$

и объемная кристалличность — по формуле:

$$\gamma = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_k - \rho_a} = \frac{\rho}{\rho_a} x \quad (3)$$

Плотность аморфной фазы ρ_a определяется путем экстраполяции к комнатной температуре значений ρ , наблюдаемых при $T > T_{пл}$. В [23]

для ПВД, облученного до $D=4$ МГр, путем экстраполяции к $D=0$ получили значение ρ_a при $T_n=20^\circ\text{C}$, равное 877 кг/м^3 , а для необлученного ПВД получено значение 853 кг/м^3 . Используя соотношение (3) для $T_0=30^\circ$ и данные о степени кристалличности, полученные в [24], авторы работы [24] нашли значения $\rho_a=f(D, T)$ (см. рис. 8, сплошные кривые). Во всем диапазоне доз облучения вплоть до 30 МГр значения ρ_a увеличиваются с ростом дозы за счет радиационного сшивания. Величина $\Delta\rho_a$ при дозе 30 МГр составляет 8–10%. В диапазоне $T_n=20\text{--}80^\circ\text{C}$ значения ρ_a монотонно уменьшаются с увеличением температуры



для всех доз облучения, и температурный коэффициент практически не зависит от дозы и составляет $\sim 6 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$. Значение ρ_a для необлученного ПЭ прекрасно согласуется с данными работы [26] (см. табл. 2). Упомянутые выше результаты работы [23] по изменению

ТАБЛИЦА 2

Плотность аморфной фазы полиэтилена		
$T_n, ^\circ\text{C}$	$\rho_a \text{ кг/м}^3$	
	[24]	[26]
20	855	855
40	842	842
60	830	829
80	818	817

ТАБЛИЦА 3

Влияние пористости на теплопроводность аморфного полиэтилена [24]		
$T_n, ^\circ\text{C}$	$(1 - \lambda_{a3}/\lambda_a); 100, \%$	
	$D = 12 \text{ МГр}$	$D = 13 \text{ МГр}$
20	6,0	16,0
40	5,8	13,0
60	5,3	11,4
80	4,1	9,8

ρ_a облученного ПВД также хорошо согласуются с данными [24], что подтверждает корректность методики расчета кристалличности и определения значений $s_a(D)$ в работе [24].

Для определения значений ρ_a образцов ПВД, облучавшихся при $T_0=30^\circ\text{C}$ [24], производилась линейная экстраполяция экспериментальных значений плотности ρ , полученных для $D=10\text{--}15$ МГр, соответствующей завершению аморфизации ПЭ к $D=0$. Полученные значения ρ_a (см. рис. 8, пунктирные кривые), лежат выше значений ρ_a для $T_0=30^\circ\text{C}$, причем наибольшее различие соответствует температуре измерения $T_n=80^\circ\text{C}$. Такая зависимость ρ_a от температуры облучения связана, по-видимому, с увеличением радиационного выхода сшивок, который по данным работ [35, 36], возрастает в четыре раза при изменении температуры облучения от -196 до $+73^\circ\text{C}$.

С помощью полученных значений ρ_a на основе соотношения (3) были вычислены значения степени кристалличности $x(D, T)$ для $T_0=80^\circ\text{C}$ (результаты этого расчета представлены на рис. 7 пунктирными линиями). Как и следовало ожидать, степень кристалличности ПЭ резко уменьшается с ростом температуры облучения.

Анализ теплопроводности λ_a аморфной фазы необлученного ПЭ проводился в работах [7, 37–40]. В большинстве случаев использовалась

двухфазная модель Максвелла — Ойкена:

$$\lambda = \frac{2\lambda_a + \lambda_k + 2\gamma(\lambda_k - \lambda_a)}{2\lambda_a + \lambda_k - \gamma(\lambda_k - \lambda_a)} \lambda_a \quad (4)$$

В некоторых работах [41, 42] для определения теплопроводности твердых двухфазных систем применялись модели Бруджмена [43] и Ченга — Вашона [44]. Авторы работы [7] показали, что λ_a растет с температурой вплоть до температуры стеклования $T_g = -20^\circ\text{C}$, а выше T_g слегка уменьшается. Это изменение температурного хода λ_a было

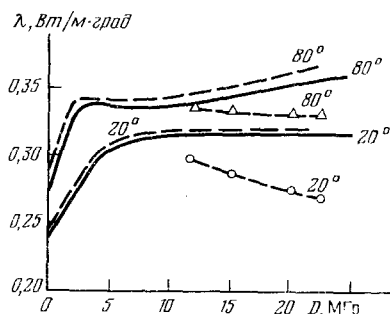


Рис. 9. Зависимость теплопроводности аморфной фазы полиэтилена от дозы излучения при разных температурах измерения; сплошные кривые — $T_0 = 30^\circ\text{C}$, пунктир — $T_0 = 80^\circ\text{C}$. Пунктирные кривые с экспериментальными точками — измеренная теплопроводность полиэтилена с порами ($T_0 = 80^\circ\text{C}$) [24]

связано со сделанным в работе [7] предположением о неизменности объемной степени кристалличности γ . Однако авторы работы [37], которые учитывали температурную зависимость γ , также получили подобную зависимость $\lambda_a = f(T)$. Авторы работы [9], применив другую модель размещения кристаллитов в аморфной матрице, получили более низкие значения λ_a , чем в [7], при сохранении аналогичного температурного хода. Уменьшение λ_a с ростом температуры выше T_g связывают в [39] с увеличением свободного объема молекул. В работе [40] приводится обобщенная зависимость λ_a от доли свободного объема для аморфных полимеров при температуре выше T_g , указывающая на уменьшение λ_a с ростом температуры (отметим, что для ПЭ используются данные работы [7]). Тем не менее в работе [38] было показано, что для ПЭ в интервале $20\text{--}100^\circ\text{C}$ значение λ_a монотонно возрастает, что объясняется возбуждением микроброуновского движения полимерных молекул, начиная с T_g . Аналогичные выводы были получены в работах [45, 46].

Авторы работы [24] оценивали влияние облучения на величину λ_a для температуры облучения 30 и 80°C . Расчеты проводили по модели Максвелла — Ойкена (уравнение (4)) с использованием значений x , приведенных на рис. 5, и λ_k из работы [7]. С увеличением дозы до 5 МГр, наблюдается существенный рост λ_a (на 15%). Дальнейшее увеличение λ_a происходит медленнее (рис. 9). Ход зависимости $\lambda_a = f(D)$ идентичен ходу $\lambda = f(D)$ для практически аморфного ПЭ при $T_x = 110^\circ\text{C}$ (см. рис. 4).

Значения λ_a для $T_0 = 80^\circ\text{C}$ не могли быть определены указанным выше способом, поскольку образцы облученного ПЭ оказались пористыми. Было сделано предположение [24] о постоянстве отношения λ_a/ρ_a для одной и той же дозы при изменении температуры облучения, что аргументировалось одинаковым механизмом их радиационного изменения. Полученные значения λ_a на $2\text{--}4\%$ превышают значения λ_a для $T_0 = 30^\circ\text{C}$ и соответствуют той теплопроводности, которая была бы возможна в образцах без пор. Сравнение с экспериментальными данными для λ_a ($T_0 = 80^\circ\text{C}$) при дозе выше $\sim 10\text{--}12$ МГр (λ_{a0}), где ПЭ практически полностью аморфизован, позволило определить влияние пор и трещин на величину λ_a (см. табл. 3). Влияние пористости возрастает с дозой излучения и падает с увеличением температуры образцов.

Из данных работы [24] следует, что с ростом T_x в интервале температур $20\text{--}80^\circ\text{C}$ значения λ_a возрастают на 10% , что согласуется с

данными работ [38, 45, 46] и противоречит результатам работ [7, 9, 37, 39]. Видимо, в действительности поведение λ_a с ростом T_n зависит от соотношения двух процессов — увеличения свободного объема и микроброуновского движения участков полимерных цепей.

Нами был проведен анализ достоверности полученных результатов с учетом погрешности эксперимента. Этот анализ показал, что при погрешности измерений λ , равной $\pm 4\%$, использование модели Максвелла — Ойкена, как и ряда других моделей, не дает достоверного хода λ_a с температурой, поскольку изменение λ_a в интервале $20-80^\circ\text{C}$, составляющее $5-15\%$, лежит в пределах погрешности расчета. В связи с этим вопрос о характере температурной зависимости λ_a ПЭ остается открытым.

В то же время постепенное затухание роста λ_a с увеличением поглощенной дозы, показанное в [24], свидетельствует в пользу механизма микроброуновского движения, так как с повышением плотности радиационных сшивок интенсивность такого движения должна ослабевать значительно быстрее, чем происходит сокращение свободного объема молекул.

2. Политетрафторэтилен

а) Плотность и кристалличность политетрафторэтилена

Как известно, политетрафторэтилен (ПТФЭ) принадлежит к частично-кристаллическим полимерам, степень кристалличности которых, в противоположность ПЭ, растет при облучении даже небольшими дозами. Такое явление связывают с тем, что в процессе радиационной деструкции фрагменты молекул подстраиваются друг к другу, образуя небольшие кристаллиты [47, 48]. Количественные данные об увеличении степени кристалличности при облучении имеются в работах [19, 49—52]. Для зависимости плотности ρ , кг/м^3 , от степени кристалличности x предложено следующее соотношение [53]:

$$\rho = 2000 + 300x$$

В табл. 4 приведены данные о влиянии облучения γ -квантами ^{60}Co на плотность и кристалличность ПТФЭ при $T_n \approx 20^\circ\text{C}$. По данным работы [52], объем пор, возникающих в образцах при облучении, достигал $0,57\%$ при дозе 10 кГр и $1,4\%$ при дозе 40 кГр . Температура плавления ПТФЭ уменьшается с ростом дозы излучения от 340°C для $D=0$ до 334°C для $D=10\text{ кГр}$ и 314°C для $D=1\text{ МГр}$ [51]. Такое снижение $T_{пл}$ авторы объясняют увеличением плотности радиационных сшивок.

ТАБЛИЦА 4

Плотность и степень кристалличности политетрафторэтилена

D , МГр	ρ , кг/м^3	x , %	Ссылки	D , МГр	ρ , кг/м^3	x , %	Ссылки
0	2155	62	[19]	0	2156	—	[51]*
0,17	2234	72	[19]	0,001	2166	—	[51]*
1,26	2246	82	[19]	0,01	2183	—	[51]*
0	2154	54	[49]	0	2160	50	[52]**
0,05	2198	67	[49]	0,01	2210	65	[52]**
1,90	2222	74	[49]	0,04	2240	80	[52]**
0	2180	—	[51]	0	2190	60	[52]***
0,02	2221	—	[51]	0,01	2280	92	[52]***
1,00	2248	—	[51]	0,10	2290	95	[52]***

* Данные для двух образцов с различной исходной плотностью.

** Облучение в вакууме.

*** Облучение на воздухе. Плотность измеряли методом ИК-спектроскопии.

б) Теплопроводность политетрафторэтилена

Данные о радиационном изменении λ для ПТФЭ приведены в работах [19, 49]. Авторы работы [49] установили, что λ практически не зависит от T_n в диапазоне от 10 до 180°C и находится в районе $0,27\text{ Вт/м}\cdot$

-град. Небольшие изменения значений λ обнаружены при $T_1=20$ и $T_2=125^\circ\text{C}$, что связывают с переходами первого рода в кристаллической решетке ПТФЭ для T_1 и релаксационными процессами в аморфной фазе для T_2 . Облучение γ -квантами ^{60}Co до дозы 1,9 МГр при мощности дозы ~ 24 Гр/с привело к уменьшению λ на 8%. Одновременно наблюдалось снижение T_1 на 1° для $D=0,05$ МГр и на 14° при $D=1,9$ МГр и увеличение T_2 .

Изменение λ в случае ПТФЭ можно объяснить исходя из двухфазной модели полимера. Значение λ для кристаллической фазы увеличивается с повышением температуры [7], так как для сложных кристаллов, к каким относятся кристаллы ПТФЭ, длина свободного пробега фононов L сопоставима с длиной свободного пробега для аморфной фазы. Этим авторы работы [7] объясняют одинаковый температурный ход теплопроводности λ_k и λ_a . Количественно связь между λ_k и λ_a для ПТФЭ через соответствующие значения плотности может быть получена с помощью соотношения [54]:

$$d\lambda/\lambda = 5,8 d\rho/\rho$$

Поскольку $\lambda_k > \lambda_a$, то значения λ для ПТФЭ должны расти с увеличением степени кристалличности, что согласуется с данными работы [53]. Снижение λ при облучении при одновременном росте степени кристалличности объясняют влиянием пористости образцов [49].

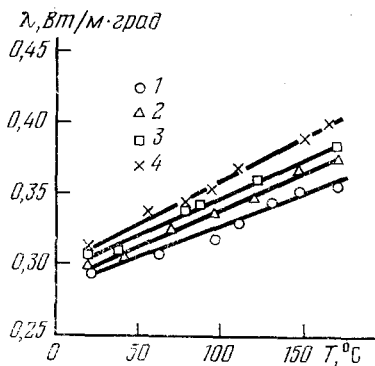


Рис. 10

Рис. 10. Зависимость теплопроводности политетрафторэтилена от температуры, при разных значениях D , МГр: 1 — 0; 2 — 0,04; 3 — 0,17; 4 — 1,26 [19]

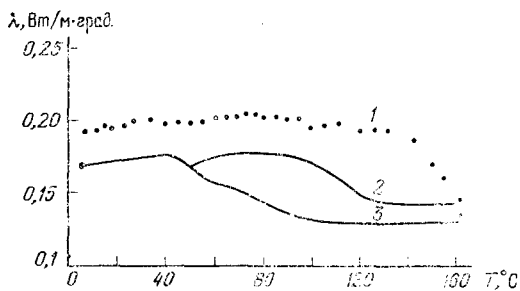


Рис. 11

Рис. 11. Зависимость теплопроводности полипропилена от температуры при разных значениях D , МГр: 1 — 0, 2 — 6, 3 — 18 [59]

В то же время при облучении ПТФЭ γ -квантами ^{60}Co до дозы 1,26 МГр [19] при мощности дозы ~ 8 Гр/с обнаружено, как и следовало ожидать, увеличение λ на 6—12% в зависимости от температуры измерения. Одновременно, в отличие от [49], получено монотонное повышение λ с температурой в диапазоне от 20 до 170°C на 20—25% как для необлученного, так и для облученных образцов (рис. 10).

Вопрос о температурном ходе λ политетрафторэтилена пока неясен. Если в работах [45, 49, 55, 56] зависимость λ от температуры практически не обнаружена, то в работах [19, 57, 58] показано, что λ увеличивается с ростом температуры выше 0°C . Влияние облучения приводит к возрастанию λ .

3. Полипропилен

В работе [59] приведены данные о влиянии γ -облучения (^{60}Co) на плотность и теплопроводность изотактического полипропилена (ПП) в интервале температур от 0 до 160°C дозой вплоть до 18 МГр при мощности дозы 26 Гр/с. Начальная степень кристалличности образцов x_0 составила 60%.

Значения λ необлученных образцов ПП растут от 0,188 Вт/м·град при 0°С до 0,200 Вт/м·град при 80°С, а затем монотонно спадают до 0,130 Вт/м·град при 160°С (рис. 11). Плавление происходит в интервале температур 127—167°С; пику плавления соответствует температура 161°С.

Облучение ПП приводит к разрушению кристаллов. Оценка степени кристалличности по площади под эндотермическими пиками плавления дает значения $x=44\%$ для $D=6$ МГр и 9% для $D=18$ МГр. Повторные нагревания не изменяют значение x при $D=0$ и уменьшают степень кристалличности с 44 до 14% для $D=6$ МГр и с 9% до 0 для $D=18$ МГр. Такое поведение кристалличности свидетельствует, по-видимому, об уменьшении размеров кристаллитов по мере роста дозы излучения. Об этом же свидетельствует смещение координаты пика плавления с 161 до 105°С для $D=6$ МГр и до 63°С при $D=18$ МГр. Плотность ПП при 20°С уменьшается с 907 для $D=0$ до 889 кг/м³ для $D=18$ МГр.

Как и в случае полиэтилена, λ ПП уменьшается с дозой. Максимальное изменение λ составляет 30% и соответствует температуре $\sim 100^\circ\text{C}$. Начиная с $T_g=120^\circ\text{C}$, теплопроводность облученных образцов практически не зависит от температуры.

III. АМОРФНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Степень радиационных изменений теплофизических характеристик аморфных полимеров определяется в основном выходами процессов радиационного сшивания и деструкции. Для полимеров с низким радиационным выходом сшивок, например для полистирола, не следует ожидать заметных изменений тепловых свойств. Деструктурирующиеся под действием облучения полимеры, например полиметилметакрилат, должны изменять свои свойства, в частности, теплопроводность таких полимеров должна уменьшаться.

1. Полистирол

а) Теплоемкость полистирола

Теплоемкость полистирола (ПС) при гелиевых температурах в диапазоне поглощенных доз 2—16 МГр электронного излучения с энергией 80 МэВ изучали авторы работы [60]. При расчете радиационных изменений на основе модели континуума ожидаемый за счет деформации спектра акустических фононов эффект не превышал 0,5%; однако действительный эффект составил 25%.

Возможен следующий механизм изменения c_p под действием облучения. В низкотемпературную теплоемкость аморфных полимеров существенный вклад вносят низкочастотные не перемещающиеся колебания за счет сегментов цепей в областях образца, имеющих плотность ниже средней величины. Уменьшение вклада этих колебаний при образовании поперечных связей при радиационном сшивании может происходить как за счет снижения числа сегментов, так и за счет увеличения средней частоты их колебаний. Расчетная величина радиационного эффекта с учетом предложенного механизма составила 35%, что достаточно близко к эксперименту.

В работе [5] исследовалось влияние облучения на теплоемкость атактического ПС в области температур 30—200°С вплоть до дозы 50 МГр смешанного гамма-нейтронного излучения при мощности дозы 36 Гр/с. Было обнаружено, что по крайней мере до 80°С теплоемкость ПС не зависит от поглощенной дозы. Дисперсия значений теплоемкости при доверительной вероятности 95% составила 0,7% при 30°С и 1,8% при 80°С. Этого следовало ожидать, учитывая малую степень деформации спектра акустических фононов.

Существенные радиационные эффекты получены в области температурных переходов. Для необлученного ПС характерен резко выра-

женный рост c_p от 1,48 до 1,90 Дж/г·град при температуре стеклования T_g , равной 87°С (средняя температура интервала стеклования). Эти результаты, приведенные в [5], полностью совпадают с данными работы [61] (рис. 12а). Имеются также данные, свидетельствующие о наличии релаксационных переходов в области 50°С [62, 63], однако в работах [5, 61] эти переходы не обнаружены.

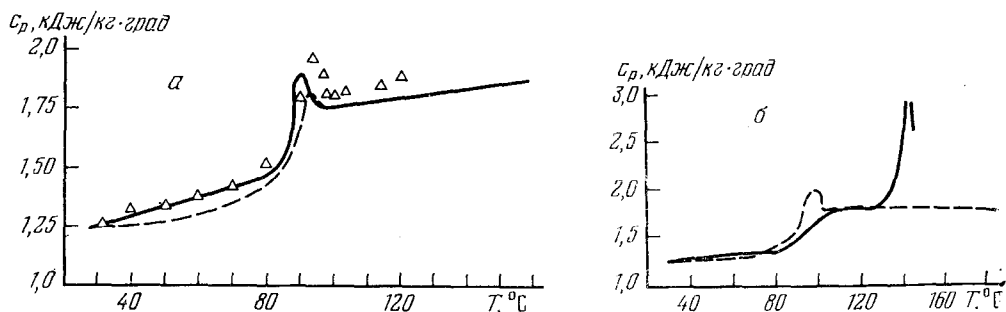


Рис. 12. Зависимость теплоемкости полистирола от температуры: а — $D=0$, сплошная кривая — первое и второе нагревание, пунктир — третье нагревание [5]; экспериментальные точки — данные [61]; б — $D=2,5$ МГр, сплошная линия — первое нагревание, пунктир — второе нагревание [5]

При облучении до дозы 2,5 МГр (рис. 12б) максимум c_p заменяется резким изломом на кривой $c_p=f(T)$, а T_g увеличивается с 87 до 93°С. Дальнейшее облучение приводит к росту T_g (см. табл. 5).

ТАБЛИЦА 5

Температуры фазовых переходов для полистирола [5]

D , МГр	0	2,5	4,4	10	21	27	50
T_g , °С	87	93	90	97	94	97	102
T_n , °С	—	142	144	146	174	178	192

Для облученных образцов, начиная с дозы 2,5 МГр, были обнаружены [5] резко выраженные высокотемпературные переходы, по форме сходные с эндотермическими пиками плавления. С ростом дозы излучения температура перехода (T_n) возрастает (см. табл. 5). При повторном нагревании высокотемпературные пики исчезают. Любое последующее нагревание исследуемого образца не восстанавливает эти пики теплоемкости.

Наличие такого перехода для атактического необлученного ПС было показано в работе [64] различными физическими методами — дилатометрией, калориметрией, рентгенографией и т. п. Температура перехода T_n находится в интервале 115—225°С в зависимости от молекулярной массы ПС. Появление перехода зависит от скорости нагрева. При малых скоростях нагрева переход может сдвигаться в сторону T_g и перекрываться процессом стеклования. У ПС исследованного в работах [5, 61, 65], этот переход для $D=0$ не был обнаружен из-за малой скорости подъема температуры (≤ 1 град/мин).

Бойер [64] указывает, что T_n соответствует переходу от одного аморфного состояния, которое характеризуется вынужденным вращением, обусловленным воздействием соседних полимерных цепей, к другому аморфному состоянию, где может существовать относительно свободное вращение. Этот переход должен быть характерен для всех аморфных полимеров. При низких молекулярных массах оба перехода (T_g и T_n) сливаются в один переход, и только начиная со значений молекулярной массы, превышающих несколько тысяч, эти переходы разделяются. В отличие от процесса стеклования, в котором участвуют по-

лимерные сегменты из 50—100 атомов углерода, высокотемпературный переход определяется возможностью перемещения полимерной цепи, как единого целого, что обеспечивается увеличением свободного объема и подвижности полимерных цепей с изменением положения их центра тяжести. Эту точку зрения Бойер подкрепляет фактом подавления перехода при сшивании полимера (на примере натурального каучука и полибутадиена).

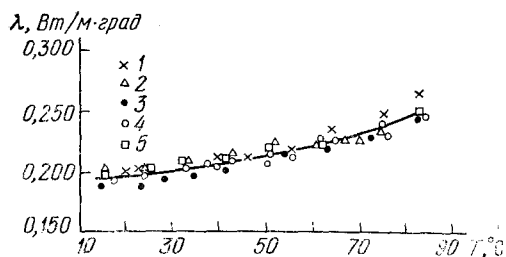
Данные работы [5] о появлении высокотемпературных переходов в облученном ПС при малых скоростях нагревания и об исчезновении этих переходов при повторном нагревании в какой-то мере противоречат модели Бойера. По нашему мнению, причина этого может заключаться в следующем: 1) разрушаются относительно плотные упорядоченные области типа квазикристаллов, образовавшиеся при облучении. Размеры таких областей возрастают с увеличением дозы, что, по аналогии с плавлением кристаллов различных размеров, вызывает увеличение температуры перехода; 2) происходит релаксация механических напряжений, возникающих при облучении и возрастающих с увеличением дозы облучения; 3) испаряются жидкие продукты радиолита или происходит резкий выброс газообразных продуктов, диффузия которых в обычных условиях затруднена.

Имеется любопытная аналогия между данными [5] о поведении T_c и T_n с ростом дозы излучения (см. табл. 5) и зависимостью этих же температур от молекулярной массы ПС [66]. В работе [66] найдено, что T_c и T_n монотонно увеличиваются с ростом молекулярной массы, достигая значений $T_c = 100^\circ\text{C}$ и $T_n = 192^\circ\text{C}$ при $M = 360\,000$. Возможно, это свидетельствует об эквивалентности воздействия радиационного сшивания ПС и повышения молекулярной массы на механизм высокотемпературных переходов.

б) Теплопроводность и плотность полистирола

В соответствии с теорией Клеменса [67] о теплопроводности аморфных материалов, коэффициент их теплопроводности λ при низких температурах определяется продольными акустическими фононами, сво-

Рис. 13. Зависимость теплопроводности полистирола от температуры при разных значениях D , МГр: 1 — 0; 2 — 2,5; 3 — 10; 4 — 21; 5 — 27 [19]



бодная длина пробега L которых зависит от рассеяния, связанного с упругим разупорядочиванием аморфной структуры твердого тела. При низких температурах характерные длины волн испускаемых фононов, а, следовательно, и значения L много больше, чем величины разупорядочивания. С этой точки зрения, образование поперечных связей при радиационном сшивании ПС будет приводить всего лишь к дополнительным точечным возмущениям в уже разупорядоченной структуре и не окажет существенного влияния на величину λ , пока средние расстояния между сшивками не станут того же порядка, что и длины волн фононов ($\sim 10\text{ \AA}$).

Учитывая, что радиационный выход сшивков для ПС мал, вряд ли стоит ожидать заметного изменения λ даже при больших дозах излучения. Действительно, в работе [60] при гелиевых температурах в диапазоне доз 2—16 МГр и в [19] в области температур 16—85°C вплоть до дозы 27 МГр не было обнаружено изменения λ полистирола в пределах погрешности экспериментов. В то же время с увеличением температуры от 16 до 85°C λ полистирола увеличивается на 24% (рис. 13).

В [19] было зарегистрировано незначительное повышение плотности ПС (на 0,6% при 20°С), что естественно не могло привести к заметному изменению λ . Деформация спектра акустических фононов при переходе от гелиевых температур в область 50—100°С явно недостаточна для того, чтобы сблизить по порядку величины значения L и расстояния между поперечными сшивками.

2. Полиметилметакрилат

Полиметилметакрилат (ПММА) относится к деструктурирующимся при облучении полимерам. Поэтому, исходя из приведенных выше соображений, можно ожидать небольших изменений λ при достаточно больших дозах излучения.

В работе [18] при исследовании λ для ПММА использовались образцы, сшитые с помощью триаллилцианурата (ТАЦ), и облученный ПММА (до доз 20 МГр при мощности дозы 17 кГр/с). При массовой доле ТАЦ, равной 10%, молекулярная масса ПММА снизилась с 3,2·

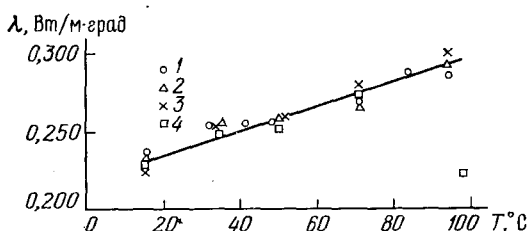


Рис. 14. Зависимость теплопроводности полиметилметакрилата от температуры при разных значениях D , МГр: 1 — \circ ; 2 — \triangle ; 3 — \times ; 4 — \square ; [19]

·10⁴ до 8,2·10³, а плотность увеличилась с 1184 до 1191 кг/м³, что привело к максимальному увеличению λ на 10%.

Облучение ПММА до дозы 1 МГр не изменило значения λ . При дозе 2 МГр для $T_0=25^\circ\text{C}$ значение λ уменьшилось на 5—6%. Деструкция полимера характеризуется уменьшением молекулярной массы, составившей 22 800 при дозе 1 МГр и 10 700 при дозе 2 МГр. Уменьшение молекулярной массы приводит к увеличению количества концевых групп макромолекул, что соответствует увеличению относительного числа вандер-ваальсовых связей, т. е. уменьшению λ .

С этими результатами согласуются данные работы [19], в которой ПММА облучали γ -квантами ⁶⁰Со до доз 0,09 и 0,57 МГр при мощности дозы 3,6 Гр/с. Значения λ , измеренные в интервале 18—98°С, увеличиваются с температурой на 25% и не зависят от поглощенной дозы (рис. 14). При 98°С и дозе 0,57 МГр наблюдается бурное вспенивание полимера, сопровождающееся резким спадом λ .

IV. АНАЛИТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МЕХАНИЗМА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Прогнозирование радиационных эффектов в теплофизических свойствах полимеров невозможно без построения аналитических моделей, способных адекватно описать наблюдаемые изменения этих свойств.

Попытки аналитического определения теплопроводности аморфных материалов были сделаны в работах [68, 69], авторы которых рассматривали полимер в виде сетки последовательно соединенных элементарных термических сопротивлений, соответствующих химическим и вандер-ваальсовым связям атомов. Была использована известная формула Дебая для фононной теплопроводности. В соответствии с величинами констант упругости этих связей теплопроводность вдоль цепи главной валентности полимера примерно в 10 раз выше, чем между цепями.

При последовательном соединении термических сопротивлений для сшитого полимера с n атомами углерода в цепи между сшивками λ_c описывается следующим уравнением:

$$\frac{1}{\lambda_c} = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{r}{2} \right) \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{3} \left(2 - \frac{r}{2} \right) \frac{1}{\lambda_2} + \frac{1}{3n} \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right),$$

где λ_1 и λ_2 — коэффициенты теплопроводности вдоль цепи и между цепями соответственно, $r = (M_n/M_c - 1)/n$ — параметр сшивания. Здесь M_n — среднечисленная молекулярная масса до сшивания, M_c — молекулярная масса участков цепи между сшивками.

Для сшитого полимера более логично предположить комбинацию последовательно и параллельно соединенных термических сопротивлений. Если принять, что радиационный эффект выражается главным образом в поперечном сшивании полимерных цепей, то термическое сопротивление будет изменяться только в направлении, перпендикулярном цепям. В работе [18] для таких условий получено следующее выражение:

$$\lambda_c = 3 \frac{\frac{r}{4} \lambda_1 + \left(1 - \frac{r}{4}\right) \lambda_2}{\left(\frac{r}{4} + 2\right) \lambda_1 + \left(1 - \frac{r}{4}\right) \lambda_2} \lambda_1 \quad (5)$$

Сравнение расчета с экспериментом, проведенное в [18], для облученного полиэтилена выше температуры плавления кристаллов и для полиметилметакрилата, сшитого химически с использованием триаллилцианурата, показало, что значения λ_c , определенные по формулам для последовательных и параллельных соединений, лежат существенно ниже опытных величин. Расчет по формуле (5) дает значительно лучшее согласие с экспериментом, однако расхождение растет с увеличением концентрации сшивок.

По нашему мнению, одной из возможных причин расхождения является слишком грубая оценка значения параметра r при предельном переходе

$$r = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{M_n/M_c - 1}{n} \right) = \frac{M_g}{M_c},$$

где M_g — молекулярная масса звена цепи. Было бы целесообразно по экспериментальным данным как для облученных, так и для необлученных полимеров определить абсолютные значения λ_1 и λ_2 , а затем уже проверить корректность различных моделей теплопроводности.

V. АНИЗОТРОПИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Как следует из изложенного выше, для кристаллических и частично-кристаллических полимеров изменения термических свойств при облучении необходимо ожидать в связи с изменением их фазового состава. Для аморфных полимеров или для аморфной фазы частично-кристаллических полимеров радиационный эффект зависит от плотности образования радиационных сшивок и от интенсивности деструкции материала. Там, где выход сшивок достаточно велик, например, в аморфной фазе полиэтилена, влияние облучения заметно. При низком выходе сшивок (например, у полистирола) радиационных изменений теплопроводности не обнаружено, а для деструктурирующихся материалов (например, для полиметилметакрилата) теплопроводность падает. В то же время химическое сшивание полимерных цепей приводит к росту λ .

Представляет интерес сравнить влияние наличия поперечных сшивок полимерных молекул на λ полимера с эффектами анизотропии в теплопроводности. В основе анизотропии термических свойств полимеров лежит различие в переносе тепла вдоль цепей макромолекулы и между ними. Тепловые колебания в макромолекуле передаются значительно быстрее по главным валентным связям, чем по побочным. Для межмолекулярного переноса тепла в аморфном полимере характерно существование определенного потенциального барьера, или теплового сопротивления, при передаче теплового импульса, обусловленного ван-дер-ваальсовыми силами взаимодействия.

По экспериментальным данным для полистирола, полиметилметакрилата, поливинилхлорида и поликарбоната для степени растяжения η ориентированных полимеров установлена связь между λ и ко-

эффицентом теплового расширения β [2]:

$$\frac{\lambda_{\eta}}{\lambda_0} = 0,8 \frac{\beta_{\eta}}{\beta_0} + 0,2$$

где индекс « η » соответствует растянутому полимеру. С увеличением η значения λ и β вдоль направления растяжения растут по линейному закону, а поперек направления растяжения — уменьшаются. При этом минимальную анизотропию свойств обнаруживает полистирол, а максимальную — поликарбонат. Чем длиннее или объемистей боковые группы главной цепи, тем меньше эффекты анизотропии.

Если интерпретировать поперечное сшивание полимерных цепей как укрупнение боковых групп атомов в макромолекуле, то можно провести параллель между радиационным сшиванием и механическим сжатием полимера, т. е. отсутствие влияния облучения на величину λ аморфного полимера следует сопоставить с отсутствием заметной анизотропии в его свойствах. И наоборот, заметное влияние облучения на величину λ говорит, по-видимому, о наличии анизотропии. Так, по данным [2], анизотропия λ и β для ПММА выражена значительно сильнее, чем для ПС. Примерно такое же соотношение эффектов сшивания, радиационного для ПС [19, 60] и химического для ПММА [18], получено для теплопроводности тех же материалов.

Если наша гипотеза верна, то из нее следует полезное для практики предложение: изучению радиационных эффектов в теплопроводности полимерных аморфных материалов целесообразно предпослать дилатометрические измерения значений коэффициента линейного расширения необлученных образцов. При отсутствии заметной анизотропии в значениях β , по-видимому, отпадает необходимость в радиационных испытаниях.

VI. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Если рассмотренные выше полимеры являются в определенном смысле модельными веществами, для которых анализ радиационных эффектов относительно надежен, то для композиционных материалов, представляющих большой практический интерес, такой анализ зачастую невозможен при современном уровне понимания механизма физико-химических явлений в полимерах. Причиной затруднений является сложность структуры полимеров, отсутствие в большинстве случаев информации о свойствах отдельных компонентов и о радиационных эффектах в них, неаддитивность свойств компонентов и т. п.

Особое значение имеет вопрос о дозиметрии в приложении к композиционным системам. В образцах, где отдельные компоненты имеют размеры порядка десятых долей миллиметра и меньше, отсутствие электронного равновесия при облучении γ -квантами и ускоренными электронами [70] приводит к существенному перераспределению поглощенной энергии между веществами с различными эффективными атомными номерами Z при сохранении общего баланса: увеличивается доза поглощенная веществом с меньшим значением Z и уменьшается доза, поглощенная веществом с большим значением Z . Следовательно, обычно используемая информация об усредненной дозе излучения может оказаться неверной, поскольку одни компоненты композиционной системы окажутся «переоблученными», а другие — «недооблученными». Величина такого эффекта достигает нескольких десятков процентов, а в некоторых случаях — до 100%, и зависит от вида и спектра излучения.

По-видимому, единственным реальным путем, который может обеспечить возможность прогнозирования радиационных изменений теплофизических свойств композиционных материалов, является широкое исследование модельных веществ, установление закономерностей радиационных изменений в них, создание единой теории радиационных эффектов в теплофизических свойствах с последующим переносом полученных закономерностей на композиционные материалы и детальной экспериментальной проверкой теоретических предсказаний.

Опубликованные экспериментальные данные по радиационным эффектам в теплофизических свойствах относятся к теплопроводности композиций ВК-9 и криосила [71]. Смола ВК-9 представляет собой компаунд из эпоксидного олигомера ЭД-20 и полиамида ПО-300, а криосил состоит из кремнийорганического полимера ДФМК_р, низкомолекулярного полиамида Л-20, нитрида бора и аэросила. Облучение проводили γ -квантами ^{60}Co при температуре 30° С на воздухе и в реакторе при температуре 50° С. Результаты исследования ВК-9 представлены в табл. 6, криосила — в табл. 7.

ТАБЛИЦА 6

Коэффициент теплопроводности ВК-9,
Вт/м·град [71]

D, МГр	—100° С	0° С	100° С	180° С
0	0,210	0,231	0,260	0,289
1	0,202	0,224	0,251	0,282
3	0,197	0,219	0,248	0,276
10	0,188	0,219	0,245	0,269
20	0,151	0,186	0,224	0,248

ТАБЛИЦА 7

Коэффициент теплопроводности криосила,
Вт/м·град [71]

D, МГр	—100° С	0° С	100° С	180° С
0	0,570	0,728	0,810	0,859
1	0,514	0,686	0,748	0,796
2,2	0,500	0,656	0,720	0,756
6,6	0,479	0,600	0,665	0,693
10	0,431	0,576	0,632	0,659
20	0,369	0,479	0,528	0,583

Для анализа радиационных изменений этих композиций использованы двухфазная модель для частично-кристаллических полимеров и соотношение (4). С тем чтобы выяснить, какой механизм определяет снижение коэффициента теплопроводности ВК-9 при облучении — аморфизация частично-кристаллического полиамида или деструкция одного либо обоих полимеров — были вычислены значения λ и λ_a/λ полиамида с использованием данных [72]. Экспериментально зафиксированное изменение λ для ВК-9 при дозе 20 МГр в 1,3—2,3 раза превышает то изменение, которое могло быть следствием полной аморфизации полиамида с учетом его массовой доли в компаунде. Анализ зависимости плотности различных полиамидов от степени кристалличности и изучение изменения плотности ВК-9 с дозой излучения показали, что, по-видимому, процесс аморфизации полиамида не завершен даже при дозе 20 МГр. Отсюда следует, что существенная часть изменения λ смолы ВК-9 обязана деструкции компаунда под действием облучения. Деструктируют ли оба полимера или один из них и в какой мере — ответ на этот вопрос невозможен без дополнительных исследований.

В области температуры —50° С на кривых $\lambda=f(T)$ обнаруживаются максимумы, которые постепенно уменьшаются при увеличении дозы. При дозе 20 МГр они исчезают. Эти максимумы связаны со стеклованием компонентов полимера. Такое ослабление фазового перехода 2-го рода наблюдалось и ранее, например, для теплоемкости облученного полистирола [5]. Возможной причиной является образование микроненоднородностей в процессе облучения, причем каждая из новых структур характеризуется своей температурой стеклования. В результате происходит «размазывание» фазового перехода по температуре.

Для аморфных полимеров — кремнийорганического полимера и полиамида, входящих в состав криосила, характерным является процесс радиационной деструкции. Известно [73], что для наполненных полимеров скорость радиационной деструкции значительно выше, чем для ненаполненных кремнийорганических вулканизатов, что, возможно, связано с большей концентрацией напряжений на цепях сетки, расположенных у поверхности наполнителя. Судя по снижению λ криосила с ростом дозы излучения (см. табл. 7), процессы сшивания не могут в данном случае конкурировать с процессами деструкции. В пользу деструкции свидетельствует и монотонное уменьшение плотности криосила с дозой излучения (на 12%).

Интересно отметить, что если для криосила величина радиационных эффектов практически не зависит от температуры, при которой произ-

водится измерение λ , то в случае ВК-9 при температуре -100°C изменение λ вдвое превышает изменение при температуре $+100^\circ\text{C}$. Возможной причиной этого является как существенная разница между λ_k и λ_a полиамида ($\lambda_k/\lambda_a=2,0$ при -100°C и $1,68$ при $+50^\circ\text{C}$), так и их различные температурные зависимости. Если для λ_k справедливо известное соотношение $\lambda_k \sim 1/T$, полученное Ойкеном [25] для низкомолекулярных кристаллов, то λ_a возрастает с температурой вплоть до стеклования, а затем медленно спадает.

Для обеих композиций не обнаружено влияния вида излучения на радиационные эффекты.

VII. ОБРАТИМЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ

К обратимым эффектам относят изменения свойств полимеров, возникающие в процессе облучения и исчезающие одновременно с прекращением облучения. Такие эффекты ярко выражены в диэлектрических и в некоторых механических свойствах полимеров, однако нам не известны сообщения по этому поводу для теплофизических свойств. Частично это может быть связано с методическими затруднениями при проведении соответствующих исследований.

Косвенным свидетельством отсутствия заметных обратимых эффектов в теплопроводности полиэтилена могут служить проводившиеся нами измерения компонентов поглощенных доз реакторного излучения с помощью релаксометра [70]. Датчиком релаксометра служила полиэтиленовая призма прямоугольного сечения 50×50 мм длиной 150 мм. На основе измеренных после облучения коэффициентов теплопроводности полиэтилена были рассчитаны температурные поля в поперечном сечении призмы, которые хорошо согласовались с результатами опытов в процессе облучения в диапазоне температур от 50 до 100°C , поглощенных доз до 10 МГр и мощностей доз от 13 до 55 Гр/с.

В основе обратимых эффектов в теплоемкости полимеров могут лежать, в частности, процессы радиационного газовыделения. Как известно, при достаточно больших мощностях поглощенных доз давление газобразных продуктов радиолиза, в основном различных углеводородов, в микрообъемах облучаемых образцов оценивается в несколько МПа. По достижении определенного давления, зависящего от механической прочности полимера, температуры облучения и т. п., в объеме образца возникают микротрещины и поры. Такой процесс длится достаточно долго по мере увеличения поглощенной дозы. Политропное истечение радиолитических газов в соответствии с газовыми законами термодинамики происходит с понижением температуры, что должно привести к изменению «кажущихся» значений теплоемкости материала. Возможно, такой механизм будет наиболее заметен в области отрицательных температур облучения при пониженной пластичности полимеров.

В проводившихся недавно измерениях теплоемкости полиэтилена и криосила в процессе облучения при мощности дозы $5,5$ — 11 Гр/с и температуре 20 — 90°C вплоть до дозы 2 МГр в пределах погрешности эксперимента ($\pm 5\%$) не было обнаружено обратимых эффектов. С позиций предложенной нами модели такие эффекты, если они существуют, следует ожидать при значениях доз и мощностей доз, примерно на порядок превышающих использованные в описанных выше опытах*.

VIII. ЗАПАСЕННАЯ ЭНЕРГИЯ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Аналитическое прогнозирование действия радиации на свойствах полимеров, в том числе на теплофизические свойства, нуждается в оценках энергетического баланса при взаимодействии ионизирующего излучения с веществом.

* Недавно обнаружены существенно обратимые радиационные эффекты в теплоемкости поливинилформала (см. Брискман Б. А., Розман С. И., Байсберг С. Э. Высокомолек. соед., в печати).

При облучении γ -квантами, электронами или нейтронами в процессе взаимодействия с веществом большая часть энергии вторичных электронов или тяжелых заряженных частиц расходуется через промежуточные формы возбужденных или ионизованных атомов и молекул. Для большинства материалов энергия ионизации быстро превращается в тепло путем рекомбинации. Однако превращение части поглощенной энергии излучения в процессе взаимодействия не сопровождается переходом в тепло: эта часть энергии и называется обычно запасенной энергией ΔW . Такое запасание может происходить, например, в связи с образованием дефектов в кристаллах. Для полимеров особое значение имеет расходование энергии на образование сшивок между полимерными цепями.

Абсолютное большинство экспериментальных данных о значении ΔW представляет собой оценку верхней границы этой величины и связано с проведением дозиметрических измерений непосредственно в исследуемых материалах. Ниже представлены относительные значения ΔW для полиэтилена в процентах от полной величины поглощенной энергии; по данным разных работ, ΔW (%) составляет: 3 [74]; 2 [75]; 3,7 [76]; 0,7 [77]; 4 [78] и 3,8% [79].

В работе [78] было получено, что в случае полиэтилена до дозы 1 кГр преобладает экзотермическая реакция, максимум выделения тепла в которой приходится на начало облучения и составляет более 20% от мощности поглощенной дозы. В области дозы 1 кГр экзотермический характер реакции сменяется эндотермическим (запасанием энергии), при дозе 2 кГр значение ΔW достигает 4% и далее остается неизменным. По тем же данным, для полистирола характерна экзотермическая реакция; начиная с дозы 2 кГр $\Delta W = 0$. Для пластика, эквивалентного по эффективному атомному номеру Z биологической ткани, при облучении протонами величина ΔW составила $4,2 \pm 0,3\%$ [76]. В [79] при использовании рентгеновского излучения с энергией 30 кэВ получены следующие значения ΔW : для полиметилметакрилата $2,31 \pm 0,78\%$, полиамида $6,95 \pm 0,94\%$, поливинилхлорида $2,01 \pm 0,68\%$ и Shonka-пластика $4,08 \pm 0,55\%$. Экзотермический эффект, найденный для ПЭ в [78], в работе [79] не обнаружен, однако он отмечен для ПММА.

Различия в запасании энергии для разных видов излучения не обнаружены. Хотя селективность воздействия различных видов излучений на теплофизические свойства полимеров специально не изучалась, нет оснований ожидать здесь существенных различий, по крайней мере в области температур выше 0°C .

* *
*

Анализ имеющихся в настоящее время результатов позволяет заключить, что дальнейшие исследования в области теплофизических свойств облученных полимеров должны проводиться в следующих направлениях: 1) создание основ теории радиационных эффектов в теплофизических свойствах; 2) изучение возможных обратимых эффектов в этих свойствах; 3) исследование селективности воздействия различных видов излучений; 4) расширение диапазона исследуемых модельных полимеров и изучаемых характеристик. В частности, необходимы данные о поведении коэффициентов линейного термического расширения.

После решения этих задач станет возможным прогнозирование последствий воздействия радиации на теплофизические свойства полимерных, в том числе композиционных материалов, что является важной научной и прикладной проблемой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. М.: Мир, 1972, с. 155.
2. Новиченко Л. Н., Шульман З. П. Теплофизические свойства полимеров. Минск: Наука и техника, 1971, с. 50.
3. Абасзаде К., Меликзаде Н., Баширов А. Азерб. нефт. хоз-во, 1965, № 4, с. 35.
4. Самойлов А. В. Пластические массы, 1967, № 5, с. 14.
5. Савина В. П., Брискман Б. А., Бондарев В. Д. Высокомолек. соед., 1972, т. А14, с. 1180.
6. Von Wilsky H. Kolloid-Z., 1967, B. 218, S. 37.
7. Eiermann K. Ibid., 1965, B. 201, S. 3.
8. Wunderlich B., Dole M. J. Polym. Sci., 1957, v. 24, p. 201.
9. Sheldon R. P., Sister K. Lane. Polymer, 1965, v. 6, № 4, p. 205.
10. Годоваский Ю. К. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1970, с. 181.
11. Von Fisher E. W. Kolloid-Z., 1967, B. 218, S. 97.
12. Richardson M. J. Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, p. 1867.
13. Wunderlich B. J. Chem. Soc., 1962, v. 37, p. 1207.
14. Charlesby A., Callaghan L. Phys. Chem. Solids, 1953, p. 306.
15. Dole M., Howard W. H. J. Phys. Chem., 1957, № 61, p. 137.
16. Ушаков Г. П., Гуцко Ю. А., Лазуркин Ю. С., Казаков В. С. Высокомолек. соед. 1960, т. А2, с. 1824.
17. Tomlinson J. N., Kline D. E., Sauer J. A. SPE Trans., 1965, v. 5, p. 44.
18. Knappe W., Yamamoto O. Kolloid-Z., 1970, B. 240, S. 775.
19. Бондарев В. Д., Брискман Б. А., Савина В. П. Пластмассы, 1973, № 7, с. 7.
20. Брискман Б. А., Бондарев В. Д. В сб.: Тепло- и массоперенос, т. 7, Минск: Наука и техника, 1968, с. 464.
21. Никитина Т. С., Журавская Е. С., Кузьминский А. С. Действие ионизирующих излучений на полимеры. М.: Гос. изд. хим. лит-ры, 1959, с. 45.
22. Heinze D. Kolloid-Z., 1966, B. 210, S. 16.
23. Ross M. Rep. AERE M/R 1401, Harwell, 1954.
24. Брискман Б. А., Савина В. П. Инж.-физ. журнал, 1974, т. 27, с. 804.
25. Eucken A. Lehrbuch der Chemischen Physik, B. 2, Leipzig, 1949.
26. Stewart C. W. J. Polym. Sci., A-2, 1967, v. 5, p. 623.
27. Ягфаров М. И. Высокомолек. соед., 1969, т. А11, с. 1195.
28. Шимчук Т. Я., Войнов Ю. Ф., Клочков В. П. В сб.: Тепло- и массоперенос, т. 7. Минск: Наука и техника, 1972, с. 564.
29. Dole M., Hettinger W. P., Larson N. R., Wethington J. A. J. Appl. Phys., 1952, v. 20, p. 781.
30. Billmeyer F. W. J. Appl. Phys., 1957, v. 28, p. 1114.
31. Quinn P. A., Mandelkern L. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 3178.
32. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд. иностр. лит., 1962, с. 214.
33. Ки Б. В. В кн.: Новейшие методы исследования полимеров. М.: Мир, 1969, гл. 9.
34. Короденко Г. Д., Нарзуллаев Б. Н., Каримов С. Н. Докл. АН Тадж. ССР, 1971, т. 14, № 4, с. 17.
35. Black R. N. Nature, 1956, v. 178, p. 805.
36. Charlesby A., Davison W. H. T. Chem. Ind. Rev., 1957, p. 232.
37. Killian H. G. Kolloid-Z., 1962, B. 183, S. 1.
38. Hattory M. Bull. Univ. Osaka Prefekt., Ser. A9, 1960, № 1, p. 51.
39. Anderson D. R. Chem. Rev., 1966, v. 66, p. 667.
40. Арутюнов Б. А. Инж.-физич. журнал, 1972, т. 22, с. 729.
41. Sundstrom D. W., Yu-der Lee. J. Appl. Polym. Sci., 1972, v. 16, p. 3159.
42. Nielsen L. E. Ibid., 1973, v. 17, № 12, p. 3819.
43. Bruggeman D. A. G. Ann. Phys., 1935, B. 24, S. 636.
44. Cheng S. C., Vachon R. I. Int. J. Heat and Mass Transfer, 1970, v. 13, p. 537.
45. Черкасова Л. Н. Ж. физ. химии, 1959, т. 33, с. 1928.
46. Ueberreiter K. Kolloid-Z., 1967, B. 216/217, S. 217.
47. Nishioka S. J. Appl. Polym. Sci., 1959, v. 2, p. 114.
48. Licht W. R., Kline D. E. J. Polym. Sci., 1959, p. 506.
49. Hsu K. L., Kline D. E., Tomlinson J. N. J. Appl. Polym. Sci., 1965, v. 9, p. 3567.
50. Peffley W. M. J. Polym. Sci., A-1, 1966, p. 977.
51. Ferse A., Koch W., Wuckel L. Kolloid-Z., 1967, B. 219, S. 20.
52. Ferse A., Koch W., Wuckel L. Ibid., 1968, B. 224, S. 33.
53. Биль В. С., Самардуков В. Е., Гастева Н. Ю., Шонова Р. М. В сб.: Тепло- и массоперенос, т. 7. Минск: Наука и техника, 1968, с. 452.
54. Eiermann K. J. Polym. Sci., C, 1963, v. 6, p. 157.
55. Kline D. E. Ibid. 1961, v. 50, p. 441.
56. Hattory M. Kolloid-Z., 1962, B. 185, S. 27.
57. Eiermann K., Hellwege K. H., Knappe W. Ibid., 1961, B. 174, S. 112.
58. Кириченко Ю. А., Олейник Б. Н., Чадович Т. З. Инж.-физич. журнал, 1964, т. 6, с. 798.
59. Tomlinson J. N., Kline D. E. J. Appl. Polym. Sci., 1967, v. 11, p. 1931.
60. Reese W., Higgins P. J., Rosline G. W. J. Appl. Phys., 1968, v. 39, p. 1800.
61. Karasz F. E., Bair H. E., O'Reilly J. M. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 265.
62. Wunderlich B., Bodily P. M. J. Appl. Phys., 1964, v. 35, p. 103.
63. Goldbach G., Rehage G. Kolloid-Z., 1967, B. 216, S. 56.

64. *Boyer R. F.* Polymer Preprints, 1965, v. 6, p. 721.
65. *Ismat Abu-Isa, Dole M. J.* Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 2668.
66. *Fox T. G., Flory P. I.* J. Appl. Phys., 1950, v. 21, p. 581.
67. *Klemens P. G.* Proc. Roy. Soc., 1951, v. A208, p. 108.
68. *Eiermann K.* Kolloid-Z., 1964, B. 198, S. 5.
69. *Hellwege K. H., Hennig J., Knappe W.* Ibid., 1963, B. 188, S. 121.
70. *Брискман Б. А.* Компоненты поглощенной энергии реакторного излучения. М.: Атомиздат, 1976, с. 59.
71. *Брискман Б. А., Розман С. И.* Инж.-физич. журнал, 1982, т. 42, с. 448.
72. *Hellwege K. H., Hoffmann R., Knappe W.* Kolloid-Z., 1968, B. 226, S. 109.
73. *Махлис Ф. А.* Радиационная химия эластомеров. М.: Атомиздат, 1976, с. 194.
74. *Miloy P., Barr N., Geisselsoder J., Laughlin J.* Trans. IX Congr. Radiology, Stuttgart, 1960, p. 1348.
75. *Genna S.* Atomic Energy Rev., 1963, v. 1, p. 239.
76. Отчет Междунар. комиссии по радиологическим единицам, № 14, 1969.
77. *Брискман Б. А.* Химия высоких энергий, 1974, т. 8, с. 80.
78. *Weimer G.* Atomkernenergie, 1972/73, B. 20, S. 237.
79. *Sabel M., Schmidt Th., Pauly H.* Rad. Environment Biophys., 1974, v. 11, p. 259.

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова